

вычисленные из детального кинетического механизма, более или менее удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, а кинетические оценки позволяют выделить элементарные акты и частицы, вносящие наибольший вклад в скорость процесса и его кинетику, выход промежуточных и конечных продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fenimore C. P., Jones G. W. // *J. Phys. Chem.*— 1961.— 65.— P. 298.
2. Kaskan W. E., Hughes D. E. // *Combust Flame.*— 1973.— 20.— P. 381.
3. Fisher C. J. // *Ibid.*— 1977.— 30.— P. 143.
4. Miller J. A., Branch M. C., Hee R. J. // *Ibid.*— 1981.— 43.— P. 81.
5. Dean A. M., Chou M. S., Stern D. // *Int. J. Chem. Kinet.*— 1984.— 16.— P. 633.
6. Басевич В. Я., Когарко С. М., Тюрин А. Н. // *Хим. физика.*— 1983.— 2.— С. 113.
7. Miller J. A., Smooke M. D., Green R. M. et al. // *Combust. Sci. and Technol.*— 1983.— 34.— P. 143.
8. Басевич В. Я. // *Хим. физика.*— 1986.— 5.— С. 925.
9. Басевич В. Я., Веденеев В. И. // Там же.— 1988.— 7.— С. 1552.
10. Басевич В. Я., Веденеев В. И. // Там же.— 1989.— 8.— С. 1225.
11. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. *Кинетика и механизм газофазных реакций.*— М.: Наука, 1974.— С. 590.
12. Basevich V. Ya. *Chemical kinetics in the combustion processes // Handbook of heat and mass transfer.*— Houston (Gulf.) 1990.— Vol. 4.— P. 769.
13. Hack W., Rouveirolles P., Wagner G. H. // *J. Phys. Chem.*— 1986.— 90.— P. 2505.
14. Fujii N., Miyama H., Asaba T. // *Chem. Phys. Letters.*— 1981.— 80.— P. 355.
15. Bulatov V. P., Ioffe A. A., Losovsky V. A. et al. *Ibid.*— 1989.— 161.— P. 141.
16. Гурвич Л. В., Вейц И. В. и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ.*— М.: Изд-во АН СССР, 1978.
17. Беляев А. А., Посвянский В. С. *Алгоритмы и программы: Информ. бюл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР.*— 1985.— № 3.— С. 35.
18. Заказов В. Ф., Куршева Л. А., Федина З. И. *Тр. гос. научно-исслед. ин-та азот. пром. и продуктов орг. синтеза.*— 1978.— № 51.— С. 92.
19. Кривулин В. Н., Ловачев Л. А. *Изучение пределов воспламенения. I. Смеси аммиака с воздухом // ФГВ.*— 1975.— 11, № 6.— С. 890.
20. Андреева Н. В., Эльнатанов А. И. // *Горючесть веществ и хим. средства пожаротушения.*— 1979.— № 6.— С. 83.
21. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. *Окисление азота при горении.*— М.; Л.: Издво АН СССР, 1947.

г. Москва

Поступила в редакцию 27/XII 1990

УДК 662.221

В. Ю. Егоршев, Б. Н. Кондриков, О. И. Яковлева

ГОРЕНИЕ ВОДОНАПОЛНЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ

Впервые исследовано горение пяти основных типов водонаполненных ВВ на основе растворов нитратов аммония, натрия и метиламина, в ряде случаев с добавлением Al в бомбе постоянного давления. Определено предельное давление, ниже которого горение затухает, и зависимость скорости горения от давления. Для составов, содержащих пигментную алюминиевую пудру, зависимость скорости горения от температуры пламени при высоком давлении совпадает с полученной ранее для нитросоединений.

Водонаполненные (или водосодержащие) взрывчатые составы (ВВС) — смеси на основе окислителя и горючего, полностью или частично растворенных в воде, применяются в промышленности более тридцати лет [1]. Изучению их детонационных, эксплуатационных и технологических характеристик посвящены десятки работ. Горение ВВС, напротив, почти не изучалось. В работе [2] приведены данные по пределам горючести некоторых водосодержащих смесей в манометрической бомбе. В [3] определялось влияние воды на скорость горения трех индивидуальных ВВ и аммонита 6ЖВ в бомбе постоянного давления. Показано, что вода уменьшает скорость горения за счет разбавления ВВ.

Т а б л и ц а 1

Состав, плотность и теплота взрыва исследованных смесей

Номер смеси	Содержание компонентов, %				ρ , г/см ³	Q_p , МДж/кг	S , м ² /дм ³
	вода	окислитель	алюминий	горючее			
1	15	33/12	0/40	—	1,85	8	52
2	15	33/12	4/36	—	1,85	8	269
3	20	45/15	10/0	10 К	1,58	5,0	471
4	18	40/13	20/0	9 К	1,64	6,6	984
5	15	35/12	30/0	8 К	1,73	7,9	1557
6	10	44/17	4/5	20 Н	1,68	6,7	215
7	11	48/18	—	23 Н	1,59	2,6	—
8	20	28/9	—	43 Н	1,43	2,6	—
9	10	34/10	5/0	41 Г	1,71	7,0	262
10	15	60/18	—	7 М	1,51	3,4	—
11	20	38/0	—	42 Н	1,40	2,6	—
12	22	49/17	—	11 К	1,51	1,4	—

Примечание. Окислитель: в числителе содержание нитрата аммония, в знаменателе — нитрата натрия; алюминий: в числителе содержание пудры ПАП-2, в знаменателе — порошка ПА-3; горючее: К — карбамид, Н — нитрат метиламина, Г — гексоген, М — мазут (и эмульгатор); ρ — плотность (расчет при пористости, равной нулю, с использованием измеренной ранее плотности водных растворов нитратов при 20 °С); Q_p — теплота взрыва при постоянном давлении (расчет); S — поверхность частиц алюминия, содержащихся в 1 дм³ смеси (расчет).

и потерь тепла на нагрев и испарение. При большом содержании воды и достаточно высоком давлении горение может турбулизироваться.

В данной работе горение ВВС в бомбе постоянного давления изучено более подробно. Рассмотрены пять типов водонаполненных взрывчатых составов (табл. 1): экзотермические смеси 1, 2, содержащие воду, окислитель и порошкообразный, в основном относительно крупнодисперсный, алюминий (ПА-3); аквагалы (3—5), сенсibilизированные пигментной алюминиевой пудрой (ПАП-2) и невзрывчатым органическим горючим — карбамидом (для сравнения изучался и состав 12 без алюминия); аквамины, содержащие активное органическое горючее, — нитрат метиламина вместе с алюминием (6) или без него (7, 8 и 11); водонаполненное ВВ (9), сенсibilизированное гексогеном (в сущности первый тип ВВС, примененный в промышленности [1]) и, наконец, водостойчивый состав типа эмульгита (или порэмита), содержащий в качестве горючего смесь нефтепродуктов (мазут) с эмульгатором, обеспечивающим распределение горючего в виде тонкой пленки на поверхности мельчайших капель раствора окислителей.

В качестве окислителей во всех случаях (кроме состава 11) применялась смесь нитратов аммония и натрия, взятых в соотношении 3(\pm 0,3): 1 по массе. В составе 11 использовался только нитрат аммония.

Для предотвращения расслоения составов в процессе хранения водный раствор солей всегда, кроме состава 10, желатинировали полиакриламидом (1,0—1,5 %, измельченный в порошок гранулированный продукт). Структурирование полиакриламида производилось бихроматом калия (0,03—0,06 %) в присутствии тиосульфата натрия (0,06—0,12 %). Для стабилизации алюминия применяли бифосфат калия (0,1 %). Содержание малых добавок в табл. 1 не приводится. В ней указаны только соотношения между концентрациями основных компонентов — окислителей, горючих и воды.

При изготовлении составов порошкообразные компоненты, кроме алюминия, гексогена и сшивающих агентов, вносили в горячую (90—95 °С) воду, тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение суток для завершения процесса желатинизации. Затем в смесь вводили алюминий и (в случае состава 9) гексоген, а также структурирующие добавки. Полученным составом заполняли трубки из кварцевого стекла диаметром 8—9, длиной 30—40 мм, и вновь вы-

держивали не мене суток для структурирования. Порэмит получали путем интенсивного смешения нагретого до 90 °С раствора окислителей с мазутом и эмульгатором. Консистенция составов в зависимости от степени структурирования и содержания нерастворимых в воде компонентов от густого (составы 3, 7, 11) или даже довольно жидкого (состав 8) клейстера до мягкого пластилина (1, 2, 5, 10).

Результаты опытов

Опыты (рис. 1, табл. 2) показали, что все изученные смеси, кроме порэмита, при давлении выше некоторого предельного ($p_* \leq 36$ МПа), существенно различающегося для разных смесей, способны к горению со скоростью, меняющейся в зависимости от давления и состава смеси от 0,4 до 40 мм/с. Порэмит (10) до давления 36 МПа (наибольшее давление, применявшееся в наших опытах) не горел. Состав 12, содержащий в качестве горючего только карбамид, без алюминия, сгорел в одном опыте из трех при $p = 36$ МПа (со скоростью $u = 2,2$ мм/с). В двух других опытах при $p = 30$ и 33 МПа горение не распространялось. Можно полагать, что для состава 12 предельное давление $p_* = 36$ МПа, а для порэмита — еще выше. В ряде случаев вблизи p_* ввиду недостаточно интенсивного свечения и образования дыма скорость горения измерить не удалось, хотя горение доходило до конца. Эти опыты на рис. 1 не показаны, но значения p_* в табл. 2 приведены с учетом всех имеющихся данных.

Горение всех составов, содержащих Al, сопровождается пульсацией свечения, амплитуда которой тем меньше, а частота тем больше, чем выше давление. След на фоторегистрограмме, особенно вблизи p_* , ступенчатый. Каждой ступеньке обычно отвечает всплеск свечения пламени. Очевидно, и ступенчатый характер записи, и пульсации свечения связаны с накоплением, прогревом и последующим быстрым сгоранием слоя Al на поверхности конденсированной фазы. Этим, по-видимому, объясняются и плохая воспроизводимость, большой разброс результатов (особенно для смесей 1, 2 и 9). При повышении давления размер ступенек уменьшается, след на фотографии становится более гладким, появляются характерные темные струйки, оставляемые частицами порошка, кото-

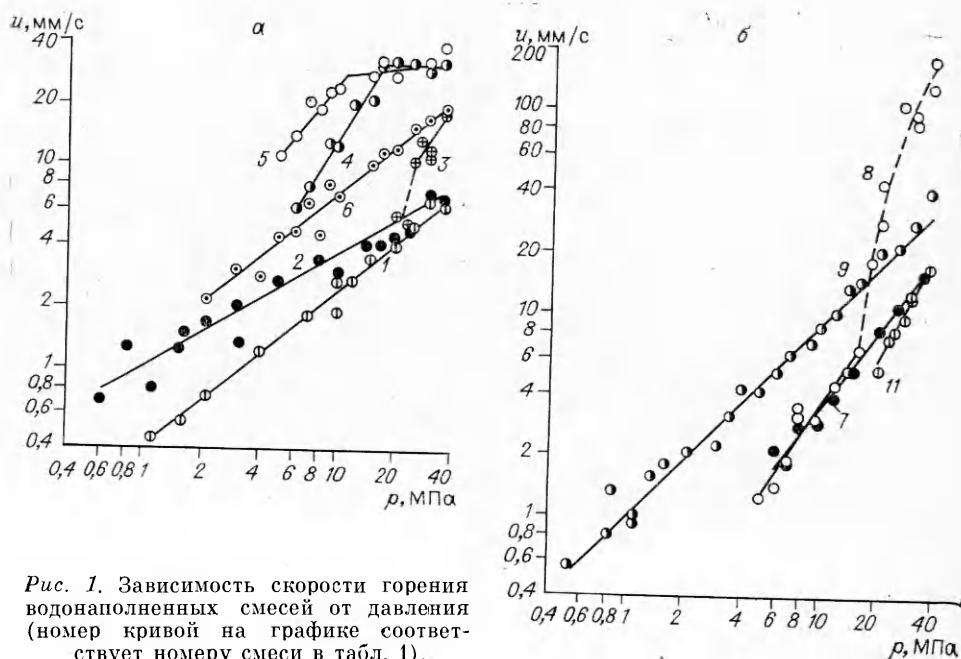


Рис. 1. Зависимость скорости горения водонаполненных смесей от давления (номер кривой на графике соответствует номеру смеси в табл. 1).

Т а б л и ц а 2

Характеристики горения водосодержащих смесей

Номер смеси	$T_{г}$, К ($p=30$ МПа)	ν	Интервал давлений, МПа	p^* , МПа	u (мм/с)		
					30 МПа	10 МПа	p^*
1	3970	0,79	1—36	1,1	5,8	2,4	0,45
2	3970	0,52	1—36	0,6	6,0	3,4	0,70
3	2253	1,10	28—36	20	12,9	—	5,7
4	2943	1,45	6—18	6,0	31,2	13,6	6,2
5	3323	1,11	2—11	2,0	33,4	23,7	2,2
6	2489	0,78	2—36	2,1	16,8	7,1	2,1
7	1579	1,24	6—36	4,0	13,1	3,5	0,6
8	1488	1,45	5—12	2,0	—	3,5	0,3
9	2844	0,94	0,4—36	0,4	25,6	9,1	0,45
10	1793	—	—	—	—	—	—
11	1472	1,83	20—36	20	12,4	—	5,6
12	1040	—	—	36	—	—	2,2

П р и м е ч а н и е. Скорость горения при давлении p^* получена экстраполяцией; смесь 10 в интервале 0,1—36 МПа не горит.

рые увлекаются потоком газообразных продуктов. При всех условиях горение смесей, содержащих Al, однопламенное: темной зоны, которая отделяла бы область яркого свечения от горящей поверхности, не видно.

Безалюминиевые желатины 8 и 11 с 20 %-ным содержанием воды горят двупламенно: вблизи поверхности горения свечение более слабое, яркое пламя появляется на значительном удалении от поверхности (нередко над срезом трубки). При давлении, не слишком удаленном от критического, наблюдается интенсивная пульсация свечения. При повышении давления горение становится более равномерным. Горение состава 7 характеризуется более интенсивной пульсацией. И в этом случае над поверхностью горения наблюдается тонкая, слабо светящаяся зона, а более яркое пульсирующее вторичное пламя удалено от нее на ~ 1 см. Пульсация определяется, вероятно, ректификацией, испарением воды, накоплением и быстрым сгоранием нитратов.

Зависимость скорости горения от давления ($\nu = \partial \ln u / \partial \ln p$) для разных типов ВВС, вообще говоря, различна. Смесей 1 и 2, содержащие большое количество относительно крупнодисперсного порошкообразного алюминия (см. рис. 1, а), горят медленно, и для них $\nu = 0,8$ и $0,5$. Для смесей с активным горючим (6 и 9) величина $\nu \leq 1$. Для состава 7 (см. рис. 1, б) $\nu \approx 1,2$. Менее вязкий безалюминиевый состав 8 (содержание воды вдвое больше, чем в составе 7, нитраты полностью растворены в воде) на линейном участке при умеренном давлении характеризуется еще более сильной зависимостью скорости горения от давления: $\nu = 1,45$. При $p > 18$ МПа смесь 8 горела в режиме Ландау — Андреева, скорость горения резко возросла.

Раствор солей в воде в концентрациях, отвечающих составу 8, но без добавления полиакриламида при $p \leq 18$ МПа не горел. При более высоком давлении горение шло в турбулентном режиме. Скорость турбулентного горения желатинированного и нежелатинированного составов практически одинакова (см. рис. 1, б). Смесь 11 горела несколько медленнее состава 8, горение началось при $p = 20$ МПа $\nu = 1,8$.

Интересный результат получен с составами 3—5. Смесь 3 горит плохо: $p^* = 25$ МПа (напомним, что безалюминиевый карбамидсодержащий состав 12 до 36 МПа вообще не горел). Составы 4 и 5 горят и при более низком давлении и гораздо быстрее, нормальная скорость горения выше, чем для всех остальных смесей, в том числе и для 9. Однако при $u \approx 3$ см/с и давлении соответственно 17 и 11 МПа рост скорости резко замедляется, величина ν падает почти до нуля, и только при $p \approx 35$ МПа у смеси 5 намечается некоторая тенденция к дальнейшему росту значения u .

Обсуждение результатов

Работы [1—3] не позволяли априори определить, как будут гореть современные водосодержащие составы и будут ли они в условиях бомбы постоянного давления (в диапазоне 0,1—40 МПа) гореть вообще. Полученные в настоящей работе данные позволяют ответить на эти вопросы. Оказалось, что во многом горение ВВС весьма похоже на горение обычных взрывчатых систем (прежде всего широко изучавшихся нитросоединений — ВВ и порохов). Горение устойчиво при высоком и неустойчиво при низком давлении. Для каждого состава имеется некоторое критическое давление, выше которого горение не затухает, а распространяется с постоянной скоростью, относительно невысокой, близкой к полученной ранее для индивидуальных нитросоединений. Величина v в большинстве случаев описывается обычным соотношением $u = Vr^n$. При $u \sim 7$ мм/с горение маловязкой или незагушенной смеси переходит на режим Ландау — Андреева (для жидких нитросоединений и нитритов $u = 5-7$ мм/с [4]). В ряде случаев (особенно четко для составов 4 и 5), так же как для многих нитросоединений и порохов, кривая $u(p)$ показывает, что механизмы горения при $p \approx 30$ и 10 МПа существенно отличаются. Анализ результатов опытов начнем с данных, полученных при высоком давлении: показано [5], что в этой области результаты легче поддаются обобщению, механизм горения, видимо, более прост.

Связь между скоростью и адиабатической температурой горения при $p = 30$ МПа представлена на рис. 2 (по данным табл. 2) в координатах, использованных в работе [5]. Прямая на рис. 2 взята из [5, рис. 4] и отвечает зависимости скорости горения от температуры пламени нитросоединений при $p = 30$ МПа. Можно полагать, что в случае нитросоединений зависимость $u(T_r)$ определяется эффективной энергией активации взаимодействия оксидов азота с горючими газами (СО, Н₂ и т. п.). Точки для пяти из десяти, способных к устойчивому горению ВВС (составы 3—6 и 9), с поразительной точностью укладываются на прямую для нитросоединений. Смеси без органического горючего или без алюминия дают точки, лежащие либо гораздо ниже (1 и 2), либо гораздо выше (7, 8 и 11) рассмотренной прямой.

Для всех пяти отвечающих закономерности [5] водосодержащих веществ можно с высокой степенью достоверности предположить наличие в продуктах распада оксидов азота и горючих газов, таких же и примерно в тех же концентрациях, что и при распаде нитросоединений. Отличие алюминизированных водосодержащих веществ состоит в том, что если для нитросоединений реакцию оксидов азота с горючими газами можно считать определяющей скорость и температуру горения, для ВВС

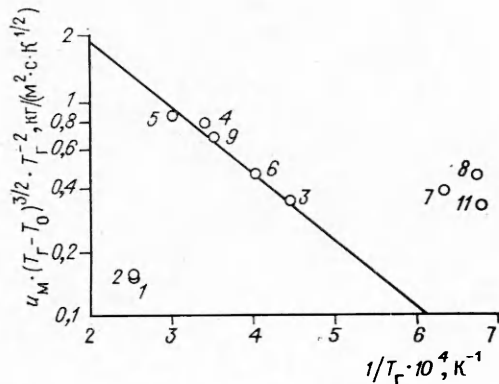


Рис. 2. Зависимость скорости от расчетной температуры горения ($p = 30$ МПа) в координатах, использованных в [5]. (Числа около точек — номер состава по табл. 1. Прямая линия отвечает зависимости $u(T_r)$ для нитросоединений [5].)

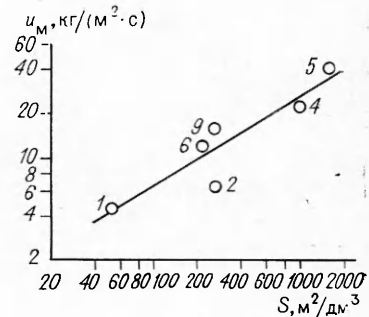


Рис. 3. Зависимость скорости горения алюминосодержащих составов при $p = 10$ МПа от суммарной поверхности частиц Al.

расчетная температура горения определяется в основном реакцией сгорания алюминия. Было бы по меньшей мере странным совпадением, если бы кинетика этой реакции была аналогична ведущей реакции горения нитросоединений. Вероятно, в данном случае механизм связи $u - T_r$ более сложен. Например, медленная реакция оксидов азота с горючим (аналогичная ведущей реакции горения нитросоединений) дает продукты (H_2O , CO_2 , O_2), быстрое взаимодействие которых с Al приводит к достижению T_r . Из двух последовательных реакций, идущих в зоне, температура которой близка к T_r , первая (медленная) определяет скорость, вторая (быстрая) — температуру. Похожая модель рассмотрена ранее в работе [6].

Условие, ограничивающее применимость координат рис. 2 (второй порядок ведущей реакции по давлению и соответственно $\nu \approx 1$), удовлетворяется из рассмотренных пяти веществ вблизи $p = 30$ МПа только для 3, 6 и 9 (см. табл. 2, $\nu = 1,0 \pm 0,2$). Для 4 и 5 приходится предположить, что давление 30 МПа находится недалеко от той точки, в которой ведущая роль переходит к бимолекулярным реакциям второго пламени, дающим $\nu = 1$. Некоторый намек на это отмечен при рассмотрении рис. 1, а. Известно также, что и у ряда нитросоединений давление перехода к ведущей роли второго пламени также довольно высокое (например, для тетрила [5] $p = 25$ МПа). Косвенным свидетельством в пользу предположения о сильной ($\nu \sim 1$) зависимости $u(p)$ при высоком давлении веществ, сенсibilизированных тонкодисперсной алюминиевой пудрой, является также их необычно высокая детонационная способность [7, 8]. Смесевые ВВ с низкой детонационной способностью, например дымный порох, обычно характеризуются слабой зависимостью $u(p)$.

При $p \leq 10$ МПа ведущая реакция при горении ряда нитросоединений (например, тетрила, пироксилинового пороха [9, 10]) идет в конденсированной фазе. Если предположить, что при горении рассматриваемых ВВ ведущая реакция также идет в к-фазе, то для систем, содержащих алюминий, в качестве такой реакции естественно рассматривать окисление алюминия водными растворами нитратов, а для безалюминиевых составов — распад самих нитратов.

Температура реакционного слоя к-фазы оценивалась из следующих соображений. Энтальпия испарения воды из водных растворов аммиачной селитры по данным, приведенным в справочниках (например, [11]), составляет 9,5 ккал/моль и очень близка к энтальпии испарения воды при $p \sim 10$ МПа. В формуле Клаузиуса — Клапейрона $p = a \exp(Q_{исп}/RT)$ при увеличении концентрации NH_4NO_3 уменьшается предэкспонент. Среднее содержание воды в рассматриваемых составах $\sim 15\%$. Раствор такой концентрации при $p = 10$ МПа кипит при ~ 700 К. По мере выкипания воды (роль ректификации при горении отмечалась выше) и взаимодействия ее с алюминием концентрация раствора растет, $T_{кип}$ повышается. При концентрации воды 5% $T_{кип}$ составила бы ~ 800 К, однако при этой температуре основной компонент раствора — нитрат аммония — разлагается со значительной скоростью [12], давая воду (а также азот, кислород и оксиды азота) и снижая температуру зоны реакции. Можно полагать, что средняя температура поверхности при $p = 10$ МПа находится в пределах 700—800 К.

Если определяющая роль при горении принадлежит реакциям окисления Al, то $u \sim S^{0,5}$, рис. 3 показывает, что при $p = 10$ МПа для всех смесей, содержащих Al, кроме состава 2, получается $u_M = 0,007 S^{0,6}$ кг/($m^2 \cdot c$) (где S (m^{-1}) — суммарная поверхность частиц алюминия в 1 m^3 смеси). Предположив, что ведущая реакция идет в к-фазе, из обычной формулы

$$u_M = \frac{\sqrt{2\lambda Q_w S R T_{II}^2 / E}}{c_p (T_{II} - T_0)},$$

можно получить скорость реакции окисления алюминия w . Приняв $\lambda =$

$= 0,25 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, $Q = 0,5 \text{ МДж}/\text{моль}$, $c_p = 2 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, $T_{\text{п}} = 750 \text{ К}$, $T_0 = 293 \text{ К}$, $E = 17 \text{ ккал}/\text{моль}$ [12], получим при $S = 1 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$, $u_{\text{м}} = 28 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ (см. рис. 3), $w = 39,8 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. При $S = 1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $u_{\text{м}} = 6,7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ — $S = 22,8 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Скорость реакции алюминия с водой и водными растворами нитратов при 20°C ($pH = 7$) $\sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ [13], $E = 17 \text{ ккал}/\text{моль}$, при $T = 750 \text{ К}$ это дает $w = 16 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. При горении скорость реакции лишь немного больше. Однако в действительности ситуация очевидно более сложная: в к-фазе идет не только окисление Al, но и распад нитратов, значительная часть тепла поступает в нее из приповерхностного слоя раскаленных частиц Al, реагирующих с газообразными продуктами распада. Разделить эти процессы сейчас было бы трудно.

Особый интерес представляет полученная для составов 4 и 5 слабая зависимость скорости горения от давления (плато) на кривых $\lg u(\lg p)$ при высоком давлении (см. рис. 1, а). По-видимому, существенно, что рост скорости прекращается при $u = 30 \text{ мм}/\text{с}$. Одно из возможных объяснений состоит в том, что при этой скорости толщина реакционной зоны становится соизмеримой со средним размером частиц пудры. Частицы не успевают реагировать в к-фазе, а в надповерхностном слое реакция затрудняется из-за уноса частиц потоком газа, интенсивность которого достигает критической величины при некотором, достаточном высоком значении u . Аналогичное объяснение появления плато на зависимости $u(p)$ предлагалось ранее для баллиститных порохов [15].

Горение смесей на основе селитры и нитрата метиламина, не содержащих алюминия (7, 8, 11), по-видимому определяется распадом нитратов в к-фазе. На это, помимо расположения этих смесей относительно реперной прямой на рис. 2, указывает двухстадийность горения и низкая температура как второго (см. табл. 2), так и первого пламени. Если предположить, что $T_{\text{п}}$ и в этом случае определяется испарением воды, из данных по зависимости скорости горения от давления можно оценить величину $\nu = E/2Q_{\text{исп}}$, для распада нитрата аммония [11] $E = 40,5 \text{ ккал}/\text{моль}$, энергия активации взаимодействия нитратов между собой, окисления горючих веществ оксидами азота — $20\text{--}30 \text{ ккал}/\text{моль}$. Соответственно величина ν находится в интервале $1 < \nu < 2$, что согласуется с данными табл. 2. С другой стороны, зная ν и $Q_{\text{исп}}$, можно оценить величину E для ведущей реакции ($E \approx 2\nu Q_{\text{исп}}$). Среднее для составов 7, 8, 11 значение ν по табл. 2 равно $1,5 \pm 0,3$, соответственно $E = 28,5 \pm 5 \text{ ккал}/\text{моль}$. Для ведущей реакции найдем

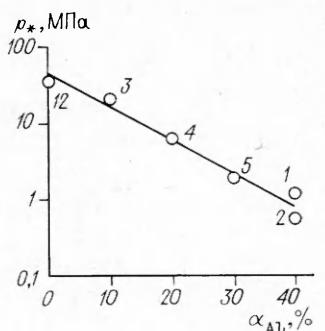
$$Qk(T_{\text{п}}) = \frac{[u\rho c_p(T_{\text{п}} - T_0)] E}{2\lambda RT_{\text{п}}^2}.$$

При $p = 10 \text{ МПа}$ для составов 7 и 8 $u = 3,5 \text{ мм}/\text{с}$, среднее значение плотности $\rho = 1500 \text{ кг}/\text{м}^3$. При значениях остальных величин, таких же как в предыдущем расчете и $E = 28,5 \text{ ккал}/\text{моль}$, получим

$$Qk(750) = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ Вт}/\text{м}^3.$$

Величину Q с учетом неполноты реакции на первой стадии примем равной примерно половине энтальпии взаимодействия стехиометрической смеси нитратов аммония и метиламина ($5,5 \text{ ГДж}/\text{м}^3$). Это дает $k(750) = 4 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ и для реакции первого (или квазипервого) порядка $k_{01} = 8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. При концентрации основных реагентов $\sim 5 \text{ моль}/\text{л}$ последняя величина отвечает предэкспоненту обычного выражения для константы скорости бимолекулярной реакции: $k_{0,2} \sim 10^{10} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Заметим, что полученная величина $k(750)$ практически равна также константе скорости распада нитрата аммония [12] (при $750 \text{ К} - 1 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$). Нитрат натрия разлагается гораздо медленнее нитрата аммония. По-видимому, его роль сводится в основном к стабилизации горения за счет накопления на поверхности [14] и некоторому довольно слабому катализу реакций окисления. Предельное давление начала горения повышается при удалении NaNO_3 из смеси (при переходе от состава 8 к составу 11)

Рис. 4. Зависимость критического давления, при котором начинается горение, от содержания алюминия в смеси.



в 4 раза, а скорость при горении на устойчивом режиме снижается всего на $\sim 10\%$.

Существенно уменьшается p_* при введении в смесь порошкообразного алюминия (рис. 4). Для составов 1—5 и 12, не содержащих активного горючего, получается зависимость

$$\lg p_* = 1,7 - 4,5\alpha_{Al},$$

где α_{Al} — массовая доля алюминия в смеси. Составы 6 и 9 с нитратом метиламина и гексогеном имеют более низкие значения p_* , чем те, которые следуют из приведенной формулы. Сильное влияние добавки Al для смесей с ректификационной (релаксационной) неустойчивостью вполне понятно: в периоде испарения скорость реакции весьма мала, и без стабилизирующего слоя раскаленных частиц на поверхности горения сохранение самораспространяющегося режима существенно затруднено. Очевидно большую роль играет и количество порошка на поверхности и его температура. Последняя, вероятно, связана с температурой пламени, которая растет при увеличении содержания Al в смеси.

Авторы благодарны В. Э. Анникову и Л. Н. Медведь за помощь при проведении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кук М. А. Наука о промышленных взрывчатых веществах.— М.: Мир, 1974.
2. Анников В. Э., Кондриков Б. Н., Корнеев С. А. и др. Детонация и горение растворов на основе перхлората натрия // Взрывное дело, № 84/41.— М.: Недра, 1982.— С. 38.
3. Анников В. Э., Кондриков Б. Н., Полякова Н. А. Влияние воды, углекислого аммония и некоторых других добавок на горение ВВ // ФГВ.— 1969.— 5, № 3.— С. 60.
4. Кондриков Б. Н., Сидорова Т. Т. Горение эфиров азотной и азотистой кислот // Тез. докл. III Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Л., 1971.— С. 59.
5. Кондриков Б. Н., Райкова В. М., Самсонов Б. С. О кинетике реакции горения нитросоединений при высоком давлении // ФГВ.— 1973.— 9, № 1.— С. 84.
6. Бахман Н. Н., Кондрашков Ю. А. Горение трехкомпонентных конденсированных смесей // ЖФХ.— 1963.— 1.— С. 216.
7. Анников В. Э., Кондриков Б. Н., Шарфенов Л. П. и др. Изучение детонации алюминийсодержащих водонаполненных ВВ // Вопросы теории взрывчатых веществ: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева.— Вып. 83.— М., 1974.— С. 173.
8. Анников В. Э., Кондриков Б. Н., Корнеева Н. Н. и др. О механизме детонации газонаполненных водных гелей // ФГВ.— 1983.— 19, № 4.— С. 139.
9. Марголин А. Д., Фогельзанг А. Е. О горении тетрила // ФГВ.— 1966.— 2, № 2.— С. 10.
10. Беляев А. Ф. О связи скорости беспламенного горения бездымного пороха с его кинетическими константами // Докл. АН СССР.— 1959.— 159.— С. 635.
11. Справочник азотчика.— М.: Химия, 1969.
12. Robertson A. J. B. The thermal decomposition of pentaerythritol tetranitrate, nitroglycerin, ethylenediamine dinitrate, and ammonium nitrate // J. Soc. Chem. Ind.— 1948.— 67, N 6.— P. 221.
13. Лурье Б. А., Светлов Б. С., Чернышов А. Н. О химической стойкости композиций, содержащих алюминий и селитру // Взрывное дело, № 75/32.— М.: Недра, 1975.— С. 126.
14. Кондриков Б. Н., Новожилов Б. В. О стабилизации горения конденсированных веществ // ФГВ.— 1976.— 12, № 3.— С. 333.
15. Hewkin D. J., Hicks J. A., Powling J. et al. The combustion of nitric ester-based propellants: ballistic modification by lead compounds // Comb. Sci. Technol.— 1971.— 2.— P. 307.

г. Москва

Поступила в редакцию 5/XII 1990,
после доработки — 21/III 1991